

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 décembre 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/000763 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C07C

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/001856

(22) Date de dépôt international : 18 juin 2003 (18.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 21 Dec 04
02/07731 21 juin 2002 (21.06.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, rue Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : JACQUOT, Roland [FR/FR]; 15, rue des Pinsons, F-69340 Francheville (FR).

(74) Mandataire : DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING AN UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN ACIDE CARBOXYLIQUE INSATURE

WO 2004/000763 A2

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing an unsaturated carboxylic acid from the corresponding aldehyde. More particularly, the invention aims at preparing an aliphatic carboxylic acid having at least an unsaturation conjugated with the carbonyl group. In particular, the invention concerns the preparation of geranic acid. The invention relates to a method for preparing an unsaturated carboxylic acid from the corresponding aldehyde. Said method is characterized in that it comprises a step which consists in oxidizing said aldehyde, in controlled basic medium and using molecular oxygen or a gas containing same, in the presence of a catalyst based on palladium and/or platinum and an activator based on bismuth, in conditions such that the oxidizing is carried out by diffusion process.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un acide carboxylique insaturé à partir de l'aldéhyde correspondant. L'invention vise plus particulièrement la préparation d'un acide carboxylique aliphatique présentant au moins une insaturation conjuguée avec le groupe carbonyle. Elle concerne notamment la préparation de l'acide géranique. L'objet de la présente invention est un procédé de préparation d'un acide carboxylique insaturé à partir de l'aldéhyde correspondant caractérisé par le fait qu'il comprend une étape d'oxydation dudit aldéhyde, en milieu basique contrôlé et à l'aide d'oxygène moléculaire ou un gaz en contenant, en présence d'un catalyseur à base de palladium et/ou de platine et d'un activateur à base de bismuth, dans des conditions telles que l'oxydation se fait en régime diffusionnel.

PROCEDE DE PREPARATION D'UN ACIDE CARBOXYLIQUE INSATURE.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un acide
5 carboxylique insaturé à partir de l'aldéhyde correspondant.

L'invention vise plus particulièrement la préparation d'un acide carboxylique aliphatique présentant au moins une insaturation conjuguée avec le groupe carbonyle.

Elle concerne notamment la préparation de l'acide géranique.

10

La préparation d'un acide carboxylique insaturé, en particulier de l'acide géranique n'est pas aisée à réaliser.

La plupart des procédés décrits dans la littérature font appel à un oxydant chimique. Ainsi, on a décrit [J. Prakt. Chem. (1936), 147, 199] la préparation de l'acide géranique par oxydation du citral, en présence de nitrate d'argent et en milieu basique. Un tel procédé fait appel à un réactif coûteux utilisé en forte quantité.

Il est connu également de faire l'oxydation par l'oxyde de manganèse utilisé en large excès [Corey et al, J.A.C.S, (1968), 90, 5616] ou par le chlorite de sodium [Dalcanale et al, J. Org. Chem., 51 (4), 567-9].

Aucun des procédés décrits d'oxydation du citral ne fait appel à un système catalytique mais à un oxydant utilisé en quantité stoechiométrique.

Par ailleurs, on a décrit [A.-B. Crozon et al, New. J. Chem., (1998), 269-273] la préparation d'un acide carboxylique aliphatique insaturé par oxydation d'un alcool à savoir le 9-decèn-1-ol, par l'air, dans un milieu dioxane-eau, en présence de catalyseurs au palladium ou platine supportés et de potasse. Il est possible d'obtenir l'acide 9-décènoïque à partir du 9-decen-1-ol.

Toutefois, si le procédé décrit est appliqué pour effectuer l'oxydation du citral, la demanderesse a constaté que l'on ne parvenait pas à obtenir de l'acide géranique mais seulement une cétone, la 6-méthyl-5-heptèn-2-one.

L'objectif de la présente invention est de fournir un procédé faisant intervenir un système catalytique.

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un procédé de préparation d'un acide carboxylique insaturé à partir de l'aldéhyde correspondant caractérisé par le fait qu'il comprend une étape d'oxydation dudit aldéhyde, en milieu basique contrôlé et à l'aide d'oxygène moléculaire ou un gaz en contenant, en présence d'un catalyseur à base de

35

palladium et/ou de platine et d'un activateur à base de bismuth, dans des conditions telles que l'oxydation se fait en régime diffusionnel.

Il a été trouvé en particulier qu'un acide carboxylique aliphatique insaturé pouvait être obtenu par oxydation d'un composé comprenant une ou deux doubles liaisons dans la mesure où l'on contrôlait à la fois le régime de la réaction qui doit être un régime diffusionnel et la basicité du milieu.

Dans le présent texte, on entend par « régime diffusionnel » dénommé également « régime physique », un régime qui correspond à la définition classique connue par l'Homme du Métier.

A cet effet, on peut se reporter aux différents ouvrages de J. RICHARDSON, *Principles of catalyst development* (1989), Plenum Press New York et de J. VILLERMAUX, *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs* (1993), Lavoisier.

Les conditions de régime diffusionnel sont des conditions telles que la concentration en oxygène dissous dans le milieu est proche de zéro.

Le procédé de l'invention s'applique tout particulièrement à l'oxydation de tous les composés de type aldéhyde qui risquent de subir une dégradation ou une isomérisation pendant la réaction d'oxydation en milieu aqueux basique.

Il s'agit donc d'un aldéhyde aliphatique ou cycloaliphatique présentant au moins une insaturation, une double liaison ou une triple liaison.

Le procédé de l'invention s'applique tout à fait bien à un aldéhyde aliphatique présentant deux doubles liaisons dont au moins une est conjuguée avec le groupe carbonyle.

L'invention concerne préférentiellement la mise en œuvre d'un aldéhyde insaturé de type terpénique. On entend par « terpène », les oligomères dérivés de l'isoprène. Ledit substrat comprend un nombre d'atomes de carbone multiple de 5. Par « nombre total d'atomes de carbone », on inclut le groupe formyle.

L'aldéhyde mis en œuvre dans le procédé de l'invention peut être symbolisé par la formule suivante :



dans ladite formule (I) :

- A représente un groupe hydrocarboné présentant au moins une insaturation ayant de 4 à 19 atomes de carbone qui peut être un groupe aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe carbocyclique saturé ou insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un enchaînement d'un groupe aliphatique saturé ou insaturé et/ou d'un carbocycle saturé, insaturé ou aromatique.

Ainsi, l'insaturation peut être portée par une chaîne hydrocarbonée aliphatique et/ou bien incluse dans un cycle.

Le substrat intervenant dans le procédé de l'invention répond plus particulièrement, à la formule (I) dans laquelle A représente un groupe aliphatique acyclique insaturé.

A représente un groupe aliphatique acyclique linéaire ou ramifié ayant de préférence de 4 à 19 atomes de carbone comprenant une à plusieurs insaturations sur la chaîne, généralement, 1 à 5 insaturations qui peuvent être des doubles liaisons simples ou conjuguées ou des triples liaisons : l'insaturation pouvant être en bout de chaîne et/ou bien à l'intérieur de la chaîne et/ou conjuguée avec le groupe CO.

La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement porteuse de un ou plusieurs substituants dans la mesure où ils ne réagissent pas dans les conditions réactionnelles et l'on peut mentionner notamment un atome d'halogène ou un groupe trifluorométhyle.

Les substrats aliphatiques insaturés préférés sont ceux qui répondent à la formule (I) dans laquelle A représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 4 à 19 atomes de carbone et comprenant au moins une double liaison, de préférence deux doubles liaisons dont au moins une est conjuguée avec le groupe CO.

Comme exemples plus spécifiques de A, on peut mentionner les groupes comprenant 8 atomes de carbone présentant une double liaison, et portant deux groupes méthyle, de préférence en position 3 et 7.

A titre d'exemples de A, on peut mentionner un groupe octèn-7-yle, un groupe 2,6-diméthylheptadiè-1,5-nyle

Dans les composés répondant à la formule (I), A peut représenter un groupe aliphatique cyclique incluant une double liaison dans le cycle.

A représente un carbocycle ayant de 3 à 8 atomes de carbone dans le cycle, de préférence, 5 ou 6 et comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, de préférence, 1 ou 2 doubles liaisons. Dans ce cas, la double liaison est incluse dans le cycle.

Les substrats cycloaliphatiques insaturés préférés sont ceux qui répondent à la formule (I) dans laquelle A représente un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence 5 ou 6 et comprenant une double liaison.

Comme exemples préférés de groupes A, on peut mentionner notamment le cyclopentène, le cyclohexène, le 1-méthylcyclohex-1-ène, le 4-méthylcyclohex-1-ène, le cycloheptène, le menthène.

A représente un groupe carbocyclique polycyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone dans chaque cycle et dont au moins l'un des cycles comprend une insaturation ; l'autre cycle pouvant être saturé ou aromatique.

5 A est de préférence bicyclique ce qui signifie qu'au moins deux cycles ont deux atomes de carbone en commun.

Comme exemples de A, on peut mentionner entre autres, le norbornène et le norbornadiène.

Il est également possible de partir d'un substrat résultant de l'enchaînement d'un groupe aliphatique saturé ou insaturé et/ou d'un carbocycle saturé, insaturé 10 ou aromatique.

Il y a présence d'au moins une insaturation sur une chaîne aliphatique et/ou dans un cycle.

On vise en particulier les substrats de formule (I) dans laquelle A représente un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, porteur 15 d'un substituant cyclique. Par cycle, on entend de préférence, un cycle carbocyclique saturé, insaturé ou aromatique, de préférence cycloaliphatique ou aromatique notamment cycloaliphatique comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzénique.

Le groupe aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien 20 valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel et des exemples sont donnés ci-dessus.

A représente un groupe aliphatique porteur d'un substituant cyclique présentant au moins une insaturation sur la chaîne aliphatique et/ou dans le cycle.

25 L'invention vise en particulier les substrats constitués par une chaîne aliphatique insaturée porteuse d'un groupe phényle et l'on peut citer notamment que un groupe styrényle.

Dans le cas d'un cycle, la présence de substituants n'est pas exclue dans la mesure où ils sont compatibles avec l'application envisagée. Les substituants 30 portés le plus souvent par le carbocycle sont un ou plusieurs groupes alkyle, de préférence trois groupes méthyle, un groupe méthylène (correspondant à une liaison exocyclique), un groupe alcényle, de préférence un groupe isopropène-yle.

35 Comme exemples d'aldéhydes susceptibles d'être mis en œuvre, on peut citer :

- les aldéhydes terpéniques aliphatiques insaturés tels que :
 - . le néral,
 - . le prénal,

- . le géranial,
- . le citronellal,
- . le cyclocitral,
- . le safranal,

5 - les aldéhydes terpéniques cycloaliphatiques monocycliques ou polycycliques, insaturés tels que :

- . le 1,3,5-triméthyl 4-hydroxyméthylcyclohexène,
- . l'aldéhyde campholénique.

10 Parmi tous les aldéhydes précités, les aldéhydes préférés sont les suivants :

- . le citral,
- . le prénal,
- . le rétinal,
- . le cyclocitral,
- . le safranal.

15 Le composé auquel s'applique de manière plus particulièrement intéressante le procédé selon l'invention est la préparation de l'acide géranique.

Le catalyseur mis en œuvre dans le procédé de l'invention, doit travailler en régime physique.

20 A cet effet, on limite la quantité d'oxygène dissous dans le milieu en contrôlant différents paramètres de procédé tels que température, pression et agitation. Il importe que l'oxygène soit consommé dès qu'il arrive dans le milieu.

Le catalyseur intervenant dans le procédé de l'invention est à base d'un métal dénommé M₁ qui est le palladium, le platine ou leurs mélanges.

25 On utilise de préférence, des catalyseurs de platine et/ou de palladium, pris sous toutes les formes disponibles telles que par exemple : le noir de platine, le noir de palladium, l'oxyde de platine, l'oxyde de palladium ou le métal noble lui-même déposé sur des supports divers tels que le noir de carbone, le graphite, le charbon activé, les alumines et silices activées ou des matériaux équivalents.

30 Des masses catalytiques à base de carbone conviennent particulièrement.

Généralement, le métal est déposé à raison de 0,5 % à 95 %, de préférence de 1 % à 5 % du poids du catalyseur.

35 La quantité de ce catalyseur à mettre en œuvre, exprimée en poids de métal M₁ par rapport à celui du composé de formule (I) peut varier de 0,001 à 10 % et, de préférence, de 0,002 à 2 %.

Pour plus de détails sur les catalyseurs, on peut se référer à US-A-3 673 257, FR-A-2 305 420, FR-A-2 350 323.

5 Selon une variante du procédé de l'invention, on amène au préalable, le métal M_1 au degré d'oxydation zéro, en introduisant du formol sous une forme quelconque (formol aqueux, trioxane ou polyoxyméthylène) en quantité adéquate. A titre indicatif, on précisera que la quantité à mettre en œuvre exprimé en poids de formol par gramme de métal peut varier de 0,02 g à 0,1g /g

On met le bismuth à titre d'activateurs. De préférence, on fait appel au bismuth, sous forme de métaux libres ou de cations. Dans ce dernier cas, l'anion associé n'est pas critique et l'on peut utiliser tous dérivés de ces métaux. De préférence, on met en œuvre le bismuth métal ou ses dérivés.

10 On peut faire appel à un dérivé minéral ou organique du bismuth dans lequel l'atome de bismuth se trouve à un degré d'oxydation supérieur à zéro, par exemple égal à 2, 3, 4 ou 5. Le reste associé au bismuth n'est pas critique dès l'instant qu'il satisfait à cette condition. L'activateur peut être soluble ou insoluble dans le milieu réactionnel.

15 20 Des composés illustratifs d'activateurs qui peuvent être utilisés dans le procédé selon la présente invention sont : les oxydes de bismuth ; les hydroxydes de bismuth ; les sels d'hydracides minéraux tels que : chlorure, bromure, iodure de bismuth ; les sels d'oxyacides minéraux tels que : sulfite, sulfate, nitrite, nitrate, phosphite, phosphate, pyrophosphate, carbonate, perchlorate de bismuth.

D'autres composés appropriés sont également des sels d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques tels que : acétate, propionate, benzoate, salicylate, oxalate, tartrate, lactate, citrate de bismuth. Ces sels peuvent être aussi des sels de bismuthyle.

25 A titre d'exemples spécifiques, on peut citer :

- comme oxydes : BiO ; Bi_2O_3 ; Bi_2O_4 ; Bi_2O_5 .
- comme hydroxydes : $Bi(OH)_3$,
- comme sels d'hydracides minéraux : le chlorure de bismuth $BiCl_3$; le bromure de bismuth $BiBr_3$; l'iodure de bismuth BiI_3 ,
- comme sels d'oxyacides minéraux : le sulfite basique de bismuth $Bi_2(SO_3)_3$, Bi_2O_3 , $5H_2O$; le sulfate neutre de bismuth $Bi_2(SO_4)_3$; le sulfate de bismuthyle $(BiO)HSO_4$; le nitrite de bismuthyle $(BiO)NO_2$, $0,5H_2O$; le nitrate neutre de bismuth $Bi(NO_3)_3$, $5H_2O$; le phosphate neutre de bismuth $BiPO_4$; le pyrophosphate de bismuth $Bi_4(P_2O_7)_3$; le carbonate de bismuthyle $(BiO)_2CO_3$, $0,5H_2O$; le perchlorate neutre de bismuth $Bi(ClO_4)_3$, $5H_2O$; le perchlorate de bismuthyle $(BiO)ClO_4$,
- comme sels d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques : l'acétate de bismuth $Bi(C_2H_3O_2)_3$; le propionate de bismuthyle $(BiO)C_3H_5O_2$; le benzoate

basique de bismuth $C_6H_5CO_2Bi(OH)_2$; le salicylate de bismuthyle $C_6H_4CO_2(BiO)(OH)$; l'oxalate de bismuth $(C_2O_4)_3Bi_2$; le tartrate de bismuth $Bi_2(C_4H_4O_6)_3, 6H_2O$; le lactate de bismuth $(C_6H_9O_5)OBi, 7H_2O$; le citrate de bismuth $C_6H_5O_7Bi$.

5 Les dérivés du bismuth qui sont utilisés de préférence pour conduire le procédé selon l'invention sont : les oxydes de bismuth ; les hydroxydes de bismuth ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'hydroniums minéraux ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'oxyacides minéraux ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques.

10 Un groupe d'activateurs qui conviennent particulièrement bien à la réalisation de l'invention est constitué par : les oxydes de bismuth Bi_2O_3 et Bi_2O_4 ; l'hydroxyde de bismuth $Bi(OH)_3$; le sulfate neutre de bismuth $Bi_2(SO_4)_3$; le chlorure de bismuth $BiCl_3$; le bromure de bismuth $BiBr_3$; l'iodure de bismuth BiI_3 ; le nitrate neutre de bismuth $Bi(NO_3)_3, 5H_2O$; le carbonate de bismuthyle $(BiO)_2CO_3, 0,5H_2O$; l'acétate de bismuth $Bi(C_2H_3O_2)_3$; le salicylate de bismuthyle $C_6H_4CO_2(BiO)(OH)$.

15 La quantité d'activateur utilisée, exprimée par la quantité de métal contenue dans l'activateur par rapport au poids du métal M_1 engagé, peut varier dans de larges limites. Par exemple, cette quantité peut être aussi petite que 1 % et peut atteindre 200 % du poids de métal M_1 engagé et même le dépasser sans 20 inconvénient. Avantageusement, elle se situe aux environs de 100 %.

La réaction d'oxydation effectuée conformément à l'invention est conduite en milieu basique.

25 On fait appel à titre d'agents basiques, aux bases alcalines ou alcalino-terreuses parmi lesquelles on peut citer des hydroxydes tels que l'hydroxyde de sodium, de potassium ou de lithium.

Pour des considérations économiques, on fait appel à l'hydroxyde de sodium ou de potassium.

30 La concentration de la solution basique de départ n'est pas critique. La solution d'hydroxyde de métal alcalin mise en œuvre a une concentration généralement comprise entre 2 et 25 %, de préférence entre 2 et 10 % en poids.

La quantité de base introduite dans le milieu réactionnel est telle que le rapport entre le nombre de moles de OH^- et le nombre de moles d'aldéhyde varie entre 0,9 et 1,1, de préférence égal à environ 1.

35 Si ledit composé présente des fonctions salifiables autres que le groupe carboxylique formé, on introduit donc la quantité de base nécessaire pour salifier toutes les fonctions salifiables.

La concentration pondérale du composé de formule (I) dans la phase liquide est habituellement comprise entre 1 % et 40 %, de préférence entre 2 % et 30 %.

Il y a présence d'eau dans le milieu réactionnel dont la quantité doit être 5 suffisante pour solubiliser le sel de l'acide formé.

L'eau peut être apportée par la solution basique.

Conformément à l'invention, la température d'oxydation est choisie de préférence, dans une gamme de température allant de 20°C à 60°C, de préférence, entre 30°C et 40°C.

10 On opère généralement à pression atmosphérique, mais l'on peut travailler sous pression entre 1 et 20 bar.

En ce qui concerne les conditions d'agitation, l'Homme du Métier est capable de les déterminer afin de maintenir un régime diffusionnel.

15 A titre indicatif, on peut préciser que dans le cas d'un réacteur de 3,2 litres équipé d'un agitateur de type 4 pales inclinées plongeant dans le milieu réactionnel, les conditions d'agitation varient avantageusement entre 500 et 700 tours/min.

20 Pratiquement une manière d'exécuter le procédé consiste à introduire l'eau, l'agent basique, le catalyseur à base de palladium et/ou de platine, l'activateur, puis en dernier l'aldéhyde à oxyder.

Ensuite, on porte le mélange réactionnel maintenu sous balayage de gaz inerte (par exemple azote) à la température réactionnelle souhaitée puis l'on introduit l'oxygène ou un gaz en contenant (air).

25 Le mélange est ensuite agité à la température désirée jusqu'à consommation d'une quantité d'oxygène correspondant à celle nécessaire pour transformer le groupe formyle en groupe carboxylique.

30 En fin de réaction qui dure de préférence, entre 30 minutes et 6 heures, on récupère le composé carboxylique répondant à la formule (II), formule correspondant à la formule (I), dans laquelle le groupe CHO est remplacé par COOM ; M représentant le cation qui correspond à celui de la base engagée.

Puis, après refroidissement s'il y a lieu, on sépare la masse catalytique du milieu réactionnel, par exemple par filtration.

35 Dans une étape suivante, on acidifie le milieu résultant par addition d'un acide protonique d'origine minérale, de préférence l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique ou d'un acide organique tel que par exemple, l'acide méthanesulfonique jusqu'à obtention d'un pH inférieur au pKa de l'acide obtenu.

La concentration de l'acide est indifférente et l'on fait appel de préférence, aux formes commerciales.

L'acidification se fait généralement entre la température ambiante (le plus souvent entre 15°C et 25°C).

On récupère ensuite l'acide d'une manière classique selon les techniques classiques de séparation par exemple par distillation. On peut extraire la phase 5 organique par un solvant, par exemple un hydrocarbure aromatique, de préférence le toluène puis la phase organique est distillée pour récupérer d'abord le solvant éventuellement l'aldéhyde de départ et puis l'acide carboxylique formé et éventuellement des sous produits formés.

Il répond à la formule (III), formule correspondant à la formule (I), dans 10 laquelle le groupe CHO est remplacé par COOH.

Le procédé de l'invention s'applique particulièrement à la préparation des acides carboxyliques insaturés de type terpénique et plus préférentiellement à l'acide géranique.

15 On peut conduire la réaction dans n'importe quel type de réacteur à condition de choisir les paramètres de procédé permettant de travailler en régime physique par rapport à l'oxygène.

On donne à titre illustratif, différents exemples de réalisation de l'invention.

20 Dans les exemples, le taux de transformation (TT) correspond au rapport entre le nombre de substrat transformées et le nombre de moles de substrat engagées.

Le rendement (RR) correspond au rapport entre le nombre de moles de produit formées (acide carboxylique) et le nombre de moles de substrat engagées.

25

Exemple 1

Dans un réacteur de 150 ml en verre d'un diamètre de 80 mm équipé d'un système d'agitation (agitation centrale et contrepales), on introduit 100 g d'eau, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 12 g de platine sur 30 charbon activé contenant 50 % en poids d'eau et titrant 2,5 % en poids de platine exprimé sur le catalyseur sec (platine + support), 0,167 g d'oxyde de bismuth et 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

L'agitation est effectuée à l'aide d'un agitateur de type 4 pales inclinées dont la position de l'hélice par rapport à la hauteur du liquide dans le réacteur est 35 à un tiers par rapport au fond du réacteur.

On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

On introduit alors 20 g de citral et l'on introduit de l'air à un débit de 35 ml/minute et l'on chauffe le milieu à 45°C sous une vitesse d'agitation de 600 t/min.

La réaction est conduite sous pression atmosphérique.

5 La réaction doit être conduite en régime diffusionnel.

Après 4 heures dans ces conditions, on analyse le milieu réactionnel par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et l'on obtient les résultats suivants :

- taux de transformation = 71 %
- rendement en acide géranique (mélange d'isomères E et Z) = 21 %

10

Exemple 2

Dans un réacteur tel que décrit dans l'exemple 1, on introduit 100 g d'eau, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 12 g de platine sur charbon activé contenant 50 % en poids d'eau et titrant 2,5 % en poids de platine exprimé sur le catalyseur sec, 0,84 g d'oxyde de bismuth et 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

On ajoute alors 20 g de citral et de l'air sous un courant de 35 ml /min en maintenant la température à 45 °C.

20 Après 4 heures dans ces conditions, on analyse le milieu réactionnel par CPG et l'on obtient les résultats suivants :

- taux de transformation = 60 %
- rendement = 15 %

25 Exemple 3

Dans un réacteur tel que décrit dans l'exemple 1, on introduit 100 g d'eau, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 12 g de platine sur charbon activé contenant 50 % en poids d'eau et titrant 2,5 % en poids de platine exprimé sur le catalyseur sec, 0,167 g d'oxyde de bismuth et 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

On introduit alors 20 g de citral et l'on introduit de l'air à un débit de 35 ml/minute et l'on chauffe le milieu à 35°C.

30 Après 4 heures dans ces conditions, on analyse le milieu réactionnel par CPG et l'on obtient les résultats suivants :

- taux de transformation = 50 %
- rendement = 30 %

Exemple 4

5 Dans un réacteur tel que décrit dans l'exemple 1, on introduit 100 g d'eau, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 10,5 g de palladium sur charbon activé contenant 50 % en poids d'eau et titrant 3,0 % en poids de palladium exprimé sur le catalyseur sec, 0,167 g d'oxyde de bismuth et 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

On introduit alors 20 g de citral et l'on introduit de l'air à un débit de 35 ml/minute et l'on chauffe le milieu à 45°C.

10 Après 4 heures dans ces conditions, on analyse le milieu réactionnel par CPG et l'on obtient les résultats suivants :

- taux de transformation = 36 %
- rendement = 9 %

15 Exemple 5

Dans un réacteur tel que décrit dans l'exemple 1, on introduit 100 g d'eau, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 3,0 g de platine sur charbon activé sec et titrant 3,5 % en poids de platine plus 3,5 % en poids de Bi, on ajoute 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

20 On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

On introduit alors 20 g de citral et l'on introduit de l'air à un débit de 60 ml/minute et l'on chauffe le milieu à 45°C.

Après 4 heures dans ces conditions, on analyse le milieu réactionnel par CPG et l'on obtient les résultats suivants :

25 - taux de transformation = 31 %
- rendement = 18 %

Exemple comparatif 6

Dans cet exemple, il n'y a pas de bismuth.

30 Dans un réacteur de 150 ml en verre, on introduit 100 g d'eau, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 3,0 g de platine sur charbon activé sec et titrant 3,5 % en poids de platine, on ajoute 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

35 On introduit alors 20 g de citral et l'on introduit de l'air à un débit de 35ml/minute et l'on chauffe le milieu à 45°C.

Après 4 heures dans ces conditions, on analyse le milieu réactionnel par CPG.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- taux de transformation = 24 %
- rendement = 1 %

5 **Exemple comparatif 7**

Dans un réacteur tel que décrit dans l'exemple 1, on introduit 50 g d'eau, 50 ml de dioxane, 17,5 g d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids, 12 g de platine sur charbon activé contenant 50 % d'eau et titrant 2,5 % en poids de platine exprimé sur le catalyseur sec, 0,167 g d'oxyde de bismuth et 0,5 g d'une solution aqueuse de formol à 5 % en poids.

On agite pendant 30 min à température ambiante sous balayage d'azote.

On introduit alors 20 g de citral et on introduit de l'air à un débit de 35ml/min et l'on chauffe le milieu à 45°C .

Après 4 heures dans ces conditions, on analyse le milieu réactionnel par CPG et on obtient les résultats suivants :

- taux de transformation = 81 %
- rendement = 21 %

En milieu monophasique, le citral se dégrade en 6-méthyl-5-heptèn-2-one.

Revendications

1 - Procédé de préparation d'un acide carboxylique insaturé, à partir de l'aldéhyde correspondant caractérisé par le fait qu'il comprend une étape 5 d'oxydation dudit aldéhyde, en milieu basique contrôlé et à l'aide d'oxygène moléculaire ou un gaz en contenant, en présence d'un catalyseur à base de palladium et/ou de platine et d'un activateur à base de bismuth, dans des conditions telles que l'oxydation se fait en régime diffusionnel.

10 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'aldéhyde de départ est un aldéhyde aliphatique ou cycloaliphatique présentant au moins une insaturation, une double liaison ou une triple liaison.

15 3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé par le fait que l'aldéhyde de départ est un aldéhyde aliphatique présentant deux doubles liaisons dont au moins une est conjuguée avec le groupe carbonyle.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que l'aldéhyde de départ est un aldéhyde terpénique.

20 5 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'aldéhyde de départ répond à la formule (I) :
A - CHO (I)
dans ladite formule (I) :
25 - A représente un groupe hydrocarboné présentant au moins une insaturation ayant de 4 à 19 atomes de carbone qui peut être un groupe aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe carbocyclique saturé ou insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un enchaînement d'un groupe aliphatique saturé ou insaturé et/ou d'un carbocycle saturé, insaturé 30 ou aromatique.

6 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que l'aldéhyde répond à la formule (I) dans laquelle A représente un groupe aliphatique acyclique linéaire ou ramifié ayant de préférence de 4 à 19 atomes de carbone 35 comprenant une à plusieurs insaturations sur la chaîne, généralement, 1 à 5 insaturations qui peuvent être des doubles liaisons simples ou conjuguées ou des triples liaisons : l'insaturation pouvant être en bout de chaîne et/ou bien à l'intérieur de la chaîne et/ou conjuguée avec le groupe CO.

7 - Procédé selon la revendication 6 caractérisé par le fait que l'aldéhyde répond à la formule (I) dans laquelle A représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 4 à 19 atomes de carbone et comprenant au moins une double liaison, de préférence deux doubles liaisons dont au moins une est conjuguée avec le groupe CO.

5

8 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que l'aldéhyde répond à la formule (I) dans laquelle A représente un carbocycle ayant de 3 à 8 atomes de carbone dans le cycle, de préférence, 5 ou 6 et comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, de préférence, 1 ou 2 doubles liaisons.

10

9 - Procédé selon la revendication 8 caractérisé par le fait que l'aldéhyde répond à la formule (I) dans laquelle A représente un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence 5 ou 6 et comprenant une double liaison.

15

10 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que l'aldéhyde répond à la formule (I) dans laquelle A représente un groupe carbocyclique polycyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone dans chaque cycle et dont au moins l'un des cycles comprend une insaturation ; l'autre cycle pouvant être saturé ou aromatique.

20

11 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'aldéhyde de départ est le citral, le prénal, le rétinal, le cyclocitral, le safranal.

25

12 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le catalyseur au platine et/ou palladium, est apporté sous forme de noir de platine, de noir de palladium, d'oxyde de platine, d'oxyde de palladium ou de métal noble lui-même déposé sur des supports divers tels que le noir de carbone, le graphite, le charbon activé, les alumines et silices activées ou des matériaux équivalents, de préférence le noir de carbone.

30

13 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la quantité de catalyseur à mettre en œuvre, exprimée en poids de métal M_1 par rapport à celui du composé de formule (I) varie de 0,001 à 10 % et, de préférence, de 0,002 à 2 %.

35

14 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'activateur est un dérivé organique ou inorganique du bismuth pris dans le groupe formé par : les oxydes de bismuth ; les hydroxydes de bismuth ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'hydronium minéraux, de préférence les chlorure, bromure, iodure ;

5 les sels de bismuth ou de bismuthyle d'oxyacides minéraux, de préférence les sulfite, sulfate, nitrite, nitrate, phosphite, phosphate ; pyrophosphate, carbonate, perchlorate ; les sels de bismuth ou de bismuthyle d'acides organiques aliphatiques ou aromatiques, de préférence les acétate, propionate, salicylate, benzoate, oxalate, tartrate, lactate, citrate.

10 15 - Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que le dérivé du bismuth est pris dans le groupe formé par : les oxydes de bismuth Bi_2O_3 et Bi_2O_4 ; l'hydroxyde de bismuth $\text{Bi}(\text{OH})_3$; le chlorure de bismuth BiCl_3 ; le bromure de bismuth BiBr_3 ; l'iodure de bismuth BiI_3 ; le sulfate neutre de bismuth $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$; le nitrate neutre de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; le carbonate de bismuthyle $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$; l'acétate de bismuth $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$; le salicylate de bismuthyle $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{BiO})\text{OH}$.

15 16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que la quantité d'activateur exprimée en poids de bismuth par rapport au poids du métal M_1 engagé varie entre 1 et 200 % et se situe de préférence aux environs de 100 %.

20 17 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'agent basique utilisé est la soude ou la potasse.

25 18 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la quantité de base introduite dans le milieu réactionnel est telle que le rapport entre le nombre de moles de OH^- et le nombre de moles d'aldéhyde varie entre 0,9 et 1,1, de préférence égal à environ 1.

30 19 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la quantité d'eau dans le milieu réactionnel doit être suffisante pour solubiliser le sel de l'acide formé.

35 20 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la température d'oxydation est choisie entre 20°C et 60°C, de préférence, entre 30°C et 40°C.

21 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la pression est la pression atmosphérique.

22 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que les conditions 5 d'agitation sont telles que le régime de la réaction est un régime diffusionnel.

23 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait qu'il consiste à introduire l'eau, l'agent basique, le catalyseur à base de palladium et/ou de platine, l'activateur, puis en dernier l'aldéhyde à oxyder.

10 24 - Procédé selon la revendication 23 caractérisé par le fait que l'on réduit le métal M_1 par du formol.

25 - Procédé selon l'une des revendications 22 et 23 caractérisé par le fait que 15 l'on porte le mélange réactionnel maintenu sous balayage de gaz inerte (de préférence, l'azote) à la température réactionnelle souhaitée puis l'on introduit l'oxygène ou d'un gaz en contenant.

20 26 - Procédé selon la revendication 25 caractérisé par le fait que l'on agite le milieu à la température désirée jusqu'à consommation d'une quantité d'oxygène correspondant à celle nécessaire pour transformer le groupe formyle en groupe carboxylique.

25 27 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'on récupère l'acide carboxylique formé après un traitement acide.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 décembre 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/000763 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 51/235, 57/00, 61/00, 63/00

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/001856

(22) Date de dépôt international : 18 juin 2003 (18.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/07731 21 juin 2002 (21.06.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, rue Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : JACQUOT, Roland [FR/FR]; 15, rue des Pinsons, F-69340 Francheville (FR).

(74) Mandataire : DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 8 avril 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING AN UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN ACIDE CARBOXYLIQUE INSATURE

A3

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing an unsaturated carboxylic acid from the corresponding aldehyde. More particularly, the invention aims at preparing an aliphatic carboxylic acid having at least an unsaturation conjugated with the carbonyl group. In particular, the invention concerns the preparation of geranic acid. The invention relates to a method for preparing an unsaturated carboxylic acid from the corresponding aldehyde. Said method is characterized in that it comprises a step which consists in oxidizing said aldehyde, in controlled basic medium and using molecular oxygen or a gas containing same, in the presence of a catalyst based on palladium and/or platinum and an activator based on bismuth, in conditions such that the oxidizing is carried out by diffusion process.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un acide carboxylique insaturé à partir de l'aldéhyde correspondant. L'invention vise plus particulièrement la préparation d'un acide carboxylique aliphatique présentant au moins une insaturation conjuguée avec le groupe carbonyle. Elle concerne notamment la préparation de l'acide géranique. L'objet de la présente invention est un procédé de préparation d'un acide carboxylique insaturé à partir de l'aldéhyde correspondant caractérisé par le fait qu'il comprend une étape d'oxydation dudit aldéhyde, en milieu basique contrôlé et à l'aide d'oxygène moléculaire ou un gaz en contenant, en présence d'un catalyseur à base de palladium et/ou de platine et d'un activateur à base de bismuth, dans des conditions telles que l'oxydation se fait en régime diffusionnel.

WO 2004/000763 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/01856

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/235 C07C61/00 C07C63/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CROZON, A-B: "Oxidation of 9-decen-1-ol (rosalva) by air in aqueous media on platinum catalysts" NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, 1998, pages 269-273, XP008012590 cited in the application the whole document ---	1
A	US 5 783 737 A (METIVIER PASCAL) 21 July 1998 (1998-07-21) the whole document ---	1 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 December 2003

Date of mailing of the international search report

08/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

DeLanghe, P

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199749 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E14, AN 1997-532733 XP002187501 & JP 09 255626 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) , 30 September 1997 (1997-09-30) abstract</p> <p>-----</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197710 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E14, AN 1977-17155Y XP002187502 & JP 52 010233 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 26 January 1977 (1977-01-26) abstract</p> <p>-----</p>	1

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5783737	A 21-07-1998	FR 2734565 A1 AT 196462 T AU 6007996 A BR 9606392 A CA 2190030 A1 CN 1150795 A ,B DE 69610396 D1 DE 69610396 T2 EP 0773919 A1 ES 2153582 T3 WO 9637454 A1 JP 10503781 T NO 964258 A RU 2186055 C2	29-11-1996 15-10-2000 11-12-1996 14-07-1998 28-11-1996 28-05-1997 26-10-2000 03-05-2001 21-05-1997 01-03-2001 28-11-1996 07-04-1998 24-01-1997 27-07-2002
JP 9255626	A 30-09-1997	NONE	
JP 52010233	A 26-01-1977	NONE	

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C51/235 C07C61/00 C07C63/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CROZON, A-B: "Oxidation of 9-decen-1-ol (rosalva) by air in aqueous media on platinum catalysts" NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, 1998, pages 269-273, XP008012590 cité dans la demande le document en entier ---	1
A	US 5 783 737 A (METIVIER PASCAL) 21 juillet 1998 (1998-07-21) le document en entier ---	1 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 décembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/01/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Langhe, P

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199749 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E14, AN 1997-532733 XP002187501 & JP 09 255626 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), , 30 septembre 1997 (1997-09-30) abrégé</p> <p>----</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197710 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E14, AN 1977-17155Y XP002187502 & JP 52 010233 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 26 janvier 1977 (1977-01-26) abrégé</p> <p>-----</p>	1

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5783737	A	21-07-1998	FR	2734565 A1		29-11-1996
			AT	196462 T		15-10-2000
			AU	6007996 A		11-12-1996
			BR	9606392 A		14-07-1998
			CA	2190030 A1		28-11-1996
			CN	1150795 A ,B		28-05-1997
			DE	69610396 D1		26-10-2000
			DE	69610396 T2		03-05-2001
			EP	0773919 A1		21-05-1997
			ES	2153582 T3		01-03-2001
			WO	9637454 A1		28-11-1996
			JP	10503781 T		07-04-1998
			NO	964258 A		24-01-1997
			RU	2186055 C2		27-07-2002
JP 9255626	A	30-09-1997	AUCUN			
JP 52010233	A	26-01-1977	AUCUN			